

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle**  
Bureau international



**(43) Date de la publication internationale**  
22 juillet 2004 (22.07.2004)

PCT

**(10) Numéro de publication internationale**  
**WO 2004/061924 A1**

<b>(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :</b> <b>H01L 21/208, 31/032, 31/18</b>	<b>(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :</b> <b>ELECTRICITE DE FRANCE SERVICE NATIONAL</b> [FR/FR]; 22-30, rue Wagram, F-75008 Paris (FR). <b>CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE -CNRS-</b> [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).
<b>(21) Numéro de la demande internationale :</b> <b>PCT/FR2003/003887</b>	<b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :</b> <b>TAUNIER, Stéphane</b> [FR/FR]; 2, rue Crozatier, F-75012 Paris (FR). <b>GUIMARD, Denis</b> [FR/FR]; 80A, rue Bobillot, F-75013 Paris (FR). <b>LINCOT, Daniel</b> [FR/FR]; 46, rue des Sources, F-92160 Anthony (FR). <b>GUILLEMOLES, Jean-François</b> [FR/FR]; 80A, rue Bobillot, F-75013 Paris (FR). <b>GRAND, Pierre-Philippe</b> [FR/FR]; 9, rue Nocard, F-94220 Charenton le Pont (FR).
<b>(22) Date de dépôt international :</b> 23 décembre 2003 (23.12.2003)	
<b>(25) Langue de dépôt :</b> français	
<b>(26) Langue de publication :</b> français	
<b>(30) Données relatives à la priorité :</b> 02/16711 26 décembre 2002 (26.12.2002) FR	

*[Suite sur la page suivante]*

**(54) Title: METHOD OF PRODUCING THIN FILMS OF COMPOUND I-III-VI, PROMOTING THE INCORPORATION OF III ELEMENTS IN THE FILM**

**(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN COMPOSE I-III-VI EN COUCHES MINCES, FAVORISANT L'INCORPORATION D'ELEMENTS III DANS LA COUCHE**

**(57) Abstract:** The invention relates to a method of producing thin films of compound CIGS by means of electrodeposition. According to the invention, a surface-active compound, such as dodecyl sodium sulphate, is added to an electrolysis bath solution in order to promote the incorporation of gallium in the CIGS films.

**(57) Abrégé :** L'invention concerne la fabrication par électrodéposition de composé CIGS en couches minces. Selon l'invention, on ajoute à la solution d'un bain d'électrolyse un composé tensioactif, tel que du dodécylsulfate de sodium, pour favoriser l'incorporation de gallium dans les couches de CIGS.



WO 2004/061924 A1



(74) Mandataires : LOUISET, Raphaël. etc.; Cabinet Plasseraud, 65/67, rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 9 (FR).

TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(84) États désignés (*regional*) : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

PROCEDE DE FABRICATION D'UN COMPOSE I-III-VI EN COUCHES MINCES, FAVORISANT  
L'INCORPORATION D'ELEMNTS III DANS LA COUCHE

La présente invention concerne la fabrication de semi-  
5 conducteurs de type I-III-VI<sub>2</sub> en couches minces, notamment  
pour la conception de cellules solaires.

Les composés I-III-VI<sub>2</sub> de type CuIn<sub>(1-x)</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>S<sub>(2-y)</sub> (où x est  
sensiblement compris entre 0 et 1 et y est sensiblement  
10 compris entre 0 et 2) sont considérés comme très  
prometteurs et pourraient constituer la prochaine  
génération de cellules photovoltaïques en couche mince.  
Ces composés ont une largeur de bande interdite directe  
comprise entre 1,05 et 1,6 eV qui permet une forte  
15 absorption des radiations solaires dans le visible.

Les rendements records de conversion photovoltaïque ont  
été obtenus en préparant des couches minces par  
évaporation sur de petites surfaces. Cependant  
20 l'évaporation est difficile à adapter à l'échelle  
industrielle en raison de problèmes de non-uniformité et  
de faible utilisation des matières premières. La  
pulvérisation cathodique (méthode dite de "sputtering")  
est mieux adaptée aux grandes surfaces mais elle nécessite  
25 des équipements sous vide et des cibles de précurseurs  
très coûteux.

Il existe donc un réel besoin pour des techniques  
alternatives à faible coût et à pression atmosphérique. La  
30 technique de dépôt de couche mince par électrochimie, en  
particulier par électrolyse, se présente comme une

alternative très séduisante. Les avantages de cette technique de dépôt sont nombreux et notamment les suivants :

- dépôt à température et pression ambiantes dans un bain 5 d'électrolyse,
- possibilité de traiter de grandes surfaces avec une bonne uniformité,
- facilité de mise en œuvre,
- faible coût d'installation et des matières premières 10 (pas de mise en forme particulière, taux d'utilisation élevé des matières), et
- grande variété des formes possibles de dépôt, due à la nature localisée du dépôt sur le substrat.

15 Malgré de nombreuses recherches dans cette voie, les difficultés rencontrées ont porté sur le contrôle de la qualité des précurseurs électrodeposités (composition et morphologie) et, plus particulièrement, sur la difficulté d'insérer des métaux tels que le gallium ou l'aluminium 20 (éléments III) dont le potentiel d'électrodepositation est très cathodique.

On note ci-après les composés I-III-VI<sub>2</sub> où :

- l'élément I correspond à Cu,
- l'élément III correspond à In et à Ga et/ou Al, et
- l'élément VI correspond à Se et/ou S,  
par l'abréviation "CIGS".

25 Par ailleurs, on entend par le terme "film", une couche mince déposée sur substrat et par le terme "film de précurseurs", une couche mince de composition globale

voisine de I-III-VI<sub>2</sub> et directement obtenue après le dépôt par électrolyse, sans traitement ultérieur éventuel.

En ce qui concerne l'électrodéposition pure de CIGS (sans 5 étape d'évaporation), la morphologie et la composition des précurseurs est très difficile à contrôler, comme l'indique les documents :

- "One step electrodeposited CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> thin films: structure and morphology", Fahourme M., Chraibi F., Aggour 10 M., Delplancke J.L., Ennaoui A., and Lux-Steiner M, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 22-26 October 2001, München, Allemagne ; et
- "CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>-based photovoltaic cells from electrodeposited precursor films", Materials Research 15 Society Symposium - Proceedings, Volume 668, 2001, Pages H8101-H8106, Bhattacharya, R.N., Fernandez, Arturo M.

Les développements les plus récents font suivre 20 l'électrodéposition d'une étape d'évaporation afin d'accroître les teneurs en In et Ga des films électrodéposés. Dans ces développements notamment décrits dans le document WO-01/78154, l'électrodéposition est une co-déposition réelle des éléments Cu, In, Ga et Se (pour l'obtention d'un alliage quaternaire) et elle met en œuvre 25 un procédé de dépôt dans un bain électrolytique tamponné en pH. La solution tampon est composée d'acide sulfamique et de biphtalate de potassium, formant un tampon de type pHydrion (marque déposée). Des films électrodéposés ayant donné des cellules photovoltaïques par le procédé hybride 30 mettant en œuvre un électrodépôt suivi d'une étape

d'évaporation, ont une morphologie dendritique et peu compacte.

La présente invention vient améliorer la situation.

5

Elle propose à cet effet un procédé de fabrication par électrochimie d'un composé I-III-VI<sub>y</sub> en couches minces, où y est voisin de 2, comportant les étapes suivantes :

- on prévoit un bain d'électrolyse comportant au moins un élément III dissous dans le bain et au moins deux électrodes immergées dans le bain, et
- on applique une différence de potentiel entre les deux électrodes pour amorcer la formation d'une couche mince de I-III-VI<sub>y</sub> sur la surface de l'une des électrodes.

15

Selon l'invention, le bain d'électrolyse comporte en outre au moins un composé tensioactif pour favoriser l'incorporation de l'élément III dans ladite couche.

20

Avantageusement, l'élément III comporte du gallium et/ou de l'aluminium.

Préférentiellement, le composé tensioactif comporte une formule chimique du type  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O-SO}_3\text{-X}$ , où n est supérieur ou égal à 5 et X est une espèce atomique telle que H, Na, Li ou K.

Dans un mode de réalisation préféré, le composé tensioactif comporte du dodécylsulfate de sodium.

30

En variante ou en complément, le composé tensioactif comporte du 2-Butyne-1,4-diol et/ou de l'acide maléique et/ou de l'acide succinique et/ou de l'acide fumarique et/ou de l'acide crotonique.

5

De préférence, la concentration de tensioactif dans le bain d'électrolyse est sensiblement d'un même ordre de grandeur que la concentration en gallium et/ou en aluminium.

10

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée ci-après de modes de réalisation donnés à titre d'exemples non limitatifs, ainsi qu'à l'examen des dessins qui 15 l'accompagnent et sur lesquels :

- la figure 1 représente schématiquement une couche mince obtenue par la mise en œuvre du procédé selon l'invention,
- la figure 2 représente schématiquement un bain d'électrolyse pour la mise en œuvre du procédé selon 20 l'invention,
- la figure 3 représente schématiquement l'aspect d'une couche mince de l'art antérieur, vue de dessus,
- et la figure 4 représente schématiquement une vue en coupe d'une couche mince de l'art antérieur, en formation.

25

En se référant à la figure 1, des couches CO de disélénure de cuivre et d'indium-gallium (en tant qu'élément III) sont obtenues à pression et température ambiantes par électrodéposition d'une couche mince de précurseurs de composition et de morphologie adaptée, sur 30 un substrat de verre S recouvert de molybdène MO.

L'électrodéposition est effectuée à partir d'un bain acide B (figure 2), agité par des pales M, contenant un sel d'indium, un sel de gallium, un sel de cuivre et de l'oxyde de sélénium dissous. Les concentrations de ces éléments précurseurs sont comprises entre  $10^{-4}$  et  $10^{-2}$  M, où la notation "M" correspond à l'unité "mole par litre".  
Le pH de la solution est fixé entre 1 et 4.

10 Trois électrodes An, Ca et REF, dont :

- une électrode de molybdène Ca sur laquelle se forme la couche mince par électrodéposition,
- et une électrode de référence au sulfate mercureux REF, sont immergées dans le bain B.

15

La différence de potentiel électrique appliquée à l'électrode de molybdène est comprise entre -0,8 et -1,4 V par rapport à l'électrode de référence REF.

20 Des couches d'épaisseur comprise entre 1 et 4 microns sont obtenues, avec des densités de courant comprises entre 0,5 et 10 mA/cm<sup>2</sup>.

25 Dans des conditions définies de composition, d'agitation de la solution et de différence de potentiel, il est possible d'obtenir des couches denses, adhérentes, de morphologie homogène et dont la composition est proche de la composition stœchiométrique : Cu (25%), In+Ga (25±8%) et Se (50%), avec un ratio atomique (In+Ga)/Cu légèrement 30 supérieur à 1. On peut ainsi réaliser des dépôts sur des surfaces de 10x10 cm<sup>2</sup>.

Néanmoins, l'incorporation de gallium pour former les couches minces de CIGS pose souvent un problème, tant sur le plan de leur morphologie que de leur composition. En se 5 référant à la figure 3, les couches de précurseurs CO, en formation par électrolyse dans des conditions classiques, présentent à la surface des protubérances PR formant un angle  $\alpha$  non nul par rapport au plan principal de la surface de la couche (figure 4). Une telle morphologie de 10 la couche mince, particulièrement rugueuse en sa surface, n'est pas compatible avec la fabrication de cellules photovoltaïques, lesquelles nécessitent des interfaces les plus parallèles et planes possibles pour limiter la déperdition de lumière et surtout éviter des courts-circuits locaux (ou "shunts"). 15

En outre, la composition en volume de ces dépôts est pauvre en gallium (généralement inférieure à 5%) et inférieure, en tout état de cause, à celle initialement 20 souhaitée.

L'approche proposée dans le document WO-01/78154 consiste à contrôler l'acidité du bain d'électrolyse pour assurer la stabilité de son pH et, de là, favoriser une 25 incorporation du gallium (élément dont le potentiel de dépôt est très négatif) dans les couches de CIGS en formation. A cet effet, il est prévu dans ce document une solution tampon comprenant de l'acide sulfamique et du biphtalate de potassium en concentrations suffisantes pour assurer la stabilité du pH. Des couches de  $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  30 sont alors obtenues avec  $x$  voisin de 9%.

Dans une autre approche, la présente invention propose d'ajouter un ou plusieurs additifs tensioactifs dans le bain d'électrolyse pour former les couches de CIGS. Des couches de  $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  obtenues par la mise en œuvre du 5 procédé selon l'invention présentent une morphologie satisfaisante, ainsi qu'un pourcentage  $x$  de gallium voisin, voire supérieur, à la valeur de 9% précitée, comme on le verra plus loin en référence à un mode de réalisation préféré.

10

Une explication possible de cette amélioration de la qualité des couches par ajout de tensioactifs dans le bain est la suivante. L'ajout d'un composé tensioactif, agissant dans le bain en s'adsorbant à l'électrode Ca sur 15 laquelle se forme la couche mince, permet de modifier la tension de surface à l'interface entre la couche mince en formation et la solution du bain. On abaisse ainsi l'énergie d'activation de la réaction d'incorporation du gallium combiné au sélénium dans la couche mince. Le 20 mélange du gallium aux autres éléments Cu, In et Se permet alors d'obtenir une morphologie homogène de la couche, ainsi qu'une composition riche en gallium.

Une autre explication possible, complémentaire de la 25 précédente, est que les tensioactifs utilisés peuvent en outre avoir un rôle inhibiteur de la réaction de dégagement d'hydrogène observée habituellement en électrolyse, ce qui permettrait l'application de potentiels plus cathodiques, favorisant ainsi 30 l'incorporation de gallium.

On note en outre un effet niveleur des tensioactifs ajoutés, permettant d'aplanir la surface de la couche en formation.

5 Ainsi, selon l'invention, un ou plusieurs additifs tensioactifs permettant d'améliorer la morphologie et/ou de changer les ratios relatifs des divers éléments électrodeposités (Cu-In-Ga-Se) sont ajoutés dans la solution. On retiendra que leur rôle principal est d'aider  
10 à l'insertion du gallium dans les couches de précurseurs. La quantité de gallium pouvant être insérée dans les films peut varier de 0 à 30 % (en pourcentage atomique). La concentration des additifs peut varier de  $10^{-5}$  à  $10^{-2}$  M.

15 On donne ci-après différents modes de réalisation de l'invention, avec comme additifs tensioactifs :

- le dodécylsulfate de sodium;
- le 2-Butyne-1,4-diol;
- l'acide succinique;
- 20 - l'acide fumarique;
- l'acide maléique.

Mode de réalisation préféré: "dodécylsulfate de sodium"

Un dépôt typique est réalisé à partir d'un bain acide dont  
25 les concentrations en éléments précurseurs et en tensioactif  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$  sont les suivantes :

$$[\text{CuSO}_4] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$[\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$[\text{H}_2\text{SeO}_3] = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}] = 20 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Les précurseurs sont déposés par une réaction cathodique à potentiel imposé, à -1,1 V par rapport à l'électrode REF. La densité de courant est de -5 mA/cm<sup>2</sup>.

5

Tableau I : Analyse de la composition d'un film de CIGS électrodeposité dans une solution contenant du dodécylsulfate de sodium.

Elément	%Atomique
Cu	20.70
Ga	10.27
Se	50.94
In	18.10

10

Avantageusement, la morphologie de la couche est très homogène.

15

De façon plus générale, on indique que l'ajout de tensioactifs de formule  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O-SO}_3\text{-X}$  (où n est supérieur ou égal à 5 et X est une espèce atomique telle que H, Na, Li ou K) donne des résultats satisfaisants.

20

Second mode de réalisation : "2-Butyne-1,4-diol"

Un dépôt typique est réalisé à partir d'un bain acide dont les concentrations en éléments précurseurs et en tensioactif  $\text{HO-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-OH}$  sont les suivantes :

$[\text{CuSO}_4] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,

25  $[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,

$[\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  
 $[\text{H}_2\text{SeO}_3] = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  
 $[\text{HO-CH}_2-\text{C}\equiv\text{C-CH}_2-\text{OH}] = 20 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

5 Les précurseurs sont déposés par une réaction cathodique à potentiel imposé, à -1,1 V par rapport à l'électrode REF. La densité de courant est de -5 mA/cm<sup>2</sup>.

10 Tableau II : Analyse de la composition d'un film de CIGS électrodéposé dans une solution contenant du 2-Butyne-1,4-diol.

Elément	%Atomique
Cu	23.10
Ga	1.80
Se	53.50
In	21.54

La morphologie de la couche est peu homogène. Toutefois, aucun décollement de la couche n'a été observé.

15

Troisième mode de réalisation: "acide maléique"

Un dépôt typique est réalisé à partir d'un bain acide dont les concentrations en éléments précurseurs et en tensioactif  $\text{HO}_2\text{C-CH=CH-CO}_2\text{H}$  sont les suivantes :

20  $[\text{CuSO}_4] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  
 $[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  
 $[\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  
 $[\text{H}_2\text{SeO}_3] = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  
25  $[\text{HO}_2\text{C-CH=CH-CO}_2\text{H}] = 20 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

Les précurseurs sont déposés par une réaction cathodique à potentiel imposé, à -1,1 V par rapport à l'électrode REF. La densité de courant est de 5 mA/cm<sup>2</sup>.

5

Tableau III : Analyse de la composition d'un film de CIGS électrodéposé dans une solution contenant de l'acide maléique.

Elément	%Atomique
Cu	23.32
Ga	3.10
Se	53.32
In	20.26

10

La morphologie de la couche est sensiblement homogène.

Quatrième mode de réalisation : "acide succinique"

15 Un dépôt typique est réalisé à partir d'un bain acide dont les concentrations en éléments précurseurs et en tensioactif HO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H sont les suivantes :  
 $[CuSO_4] = 4,5 \cdot 10^{-3}$  M,  
 $[In_2(SO_4)_3] = 2,5 \cdot 10^{-3}$  M,  
20  $[Ga_2(SO_4)_3] = 2,5 \cdot 10^{-3}$  M,  
 $[H_2SeO_3] = 7,5 \cdot 10^{-3}$  M,  
 $[HO_2-CH_2-CH_2-CO_2H] = 20 \cdot 10^{-3}$  M.

Les précurseurs sont déposés par une réaction cathodique à potentiel imposé, à -1,1 V par rapport à l'électrode REF. La densité de courant est de 5 mA/cm<sup>2</sup>.

5 Tableau IV : Analyse de la composition d'un film de CIGS électrodéposé dans une solution contenant de l'acide succinique.

Elément	%Atomique
Cu	23.69
Ga	3.99
Se	52.33
In	19.99

10 La morphologie de la couche est avantageusement homogène.

Cinquième mode de réalisation: "acide fumarique"

Un dépôt typique est réalisé à partir d'un bain acide dont les concentrations en éléments précurseurs et en tensioactif HO<sub>2</sub>-CH-CH-CO<sub>2</sub>H sont les suivantes :

$$[\text{CuSO}_4] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$[\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$[\text{H}_2\text{SeO}_3] = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$[\text{HO}_2\text{-CH-CH-CO}_2\text{H}] = 20 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Les précurseurs sont déposés par une réaction cathodique à potentiel imposé, à -1,1 V par rapport à l'électrode REF.

25 La densité de courant est de 5 mA/cm<sup>2</sup>.

Tableau V : Analyse de la composition d'un film de CIGS électrodéposé dans une solution contenant de l'acide fumarique.

5

Elément	%Atomique
Cu	24.54
Ga	2.85
Se	52.60
In	20.00

La morphologie de la couche est sensiblement homogène.

10 De manière plus générale, l'additif au sens de l'invention peut être un composé tensioactif parmi les deux classes suivantes :

- les composés tensioactifs dont la molécule contient le groupement  $X-SO_3-Y$  ou  $Z-SO_2-Z'$ , où :

15 

- $Y$  est un élément parmi H, Na, Li, K ;
- $X$  est un groupe insaturé (éthylénique, aromatique, acétylénique) pouvant comporter des hétéro-atomes, avec un nombre d'atomes de carbone quelconque, ou encore un groupe saturé pouvant comporter des hétéro-atomes ;

20 

- $Z$  et  $Z'$  sont des groupements saturés ou insaturés pouvant comporter des hétéro-atomes (S, N, ou autres),

25 - et les composés dont la molécule possède au moins un groupe polaire :  $-OH-$   $COOH$ ,  $-S$  (ou autre hétéro-

atome) et/ou un groupement insaturé : alcène, alcyne, aromatique (avec ou sans hétéro-atome), permettant l'adsorption de la molécule au cours de l'électrodépôt.

5

Chaque composé de l'une des deux familles peut être utilisé seul ou en mélange. Un même composé peut appartenir aux deux familles (s'il possède au moins un groupement insaturé et au moins un groupement de SO<sub>2</sub>).

10

On indique que ces composés tensioactifs se distinguent des solvants organiques habituels dont le rôle de solvatation agit seulement sur la solution du bain. Ils se distinguent aussi des additifs organiques introduits dans le bain d'électrolyse pour en stabiliser le pH.

15

Les composés tensioactifs décrits ci-avant peuvent être aisément utilisés pour tout type de bain d'électrolyse permettant l'électrodéposition de systèmes I-III-VI tels que Cu-In-Ga-Al-Se-S.

20

Les agents tensioactifs permettant d'insérer du gallium dans les couches de précurseurs permettent ainsi de résoudre plusieurs difficultés décrites dans l'état de l'art (mauvais contrôle de la morphologie, de la composition des précurseurs, en particulier pour ce qui concerne le taux de gallium, difficultés d'extension aux grandes surfaces).

Bien entendu, la présente invention ne se limite pas à la forme de réalisation décrite ci-avant à titre d'exemple ; elle s'étend à d'autres variantes.

5 Ainsi, on comprendra que l'aluminium, en tant qu'élément III, pose sensiblement les mêmes problèmes d'incorporation dans les couches de Cu-In-Al-Se que le gallium. A ce titre, l'invention peut s'appliquer en outre à la fabrication des telles couches. Par ailleurs, on introduit  
10 habituellement de l'indium en excès dans la solution du bain pour favoriser son incorporation dans la couche, l'indium se combinant, en tant qu'élément III, au sélénium. On indique que l'ajout de tensioactifs dans le bain devrait aussi favoriser l'incorporation de l'indium,  
15 en tant qu'élément III, dans la couche.

Par ailleurs, on indique en outre que l'acide crotonique, en tant qu'additif tensioactif, a aussi fourni des résultats satisfaisants.

Revendications

1. Procédé de fabrication par électrochimie d'un composé I-III-VI<sub>y</sub> en couches minces, où y est voisin de 2, 5 comportant les étapes suivantes :
  - on prévoit un bain d'électrolyse comportant au moins un élément III dissous dans le bain et au moins deux électrodes immergées dans le bain,
  - on applique une différence de potentiel entre les deux 10 électrodes pour amorcer la formation d'une couche mince de I-III-VI<sub>y</sub> sur la surface de l'une des électrodes, caractérisé en ce que le bain d'électrolyse comporte en outre au moins un composé tensioactif pour favoriser l'incorporation de l'élément III dans ladite 15 couche.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément III comporte du gallium et/ou de l'aluminium.
- 20 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé tensioactif comporte une formule chimique  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O-SO}_3\text{-X}$ , où n est supérieur ou égal à 5 et X est une espèce atomique telle que H, Na, Li ou K.
- 25 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le composé tensioactif comporte du dodécylsulfate de sodium.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé tensioactif comporte du 2-Butyne-1,4-diol.

5 6. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé tensioactif comporte de l'acide maléique.

10 7. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé tensioactif comporte de l'acide succinique.

15 8. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé tensioactif comporte de l'acide fumarique.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé tensioactif comporte de l'acide crotonique.

20

10. Procédé selon l'une des revendications 2 à 9, caractérisé en ce que la concentration du composé tensioactif dans le bain d'électrolyse est sensiblement d'un même ordre de grandeur que la concentration en 25 gallium et/ou en aluminium du bain.

1/2

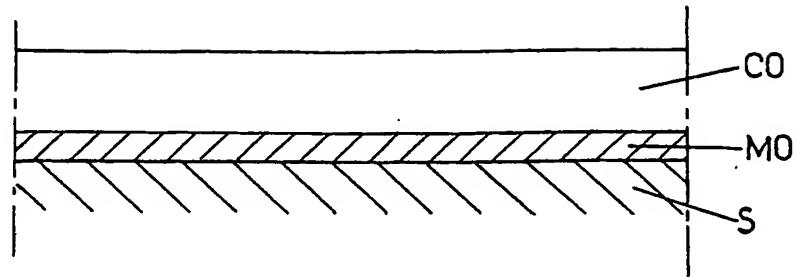


FIG.1

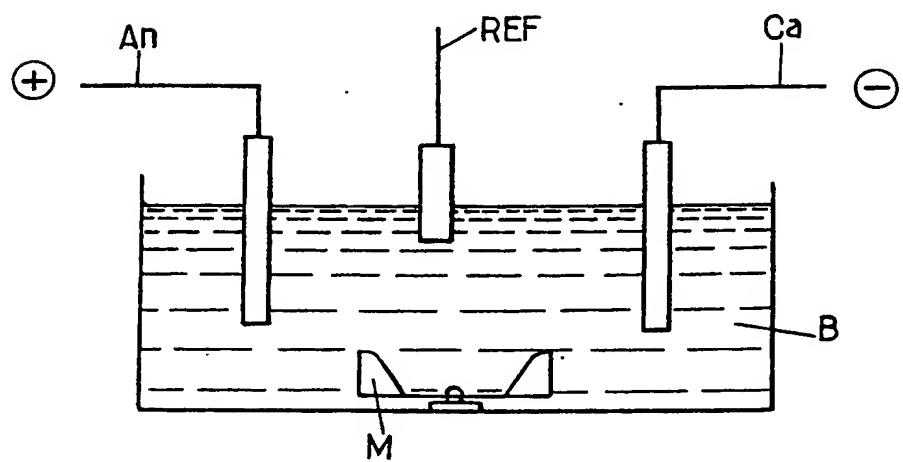


FIG.2

2/2

FIG.3

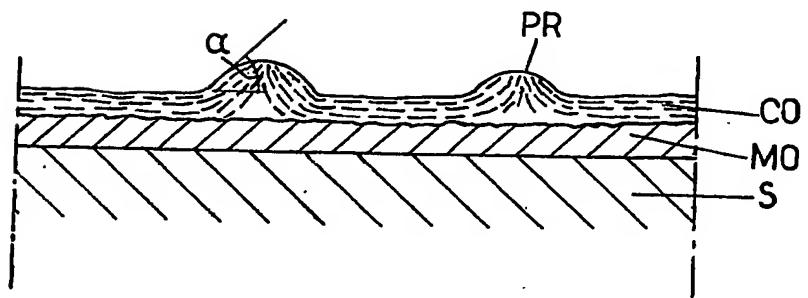
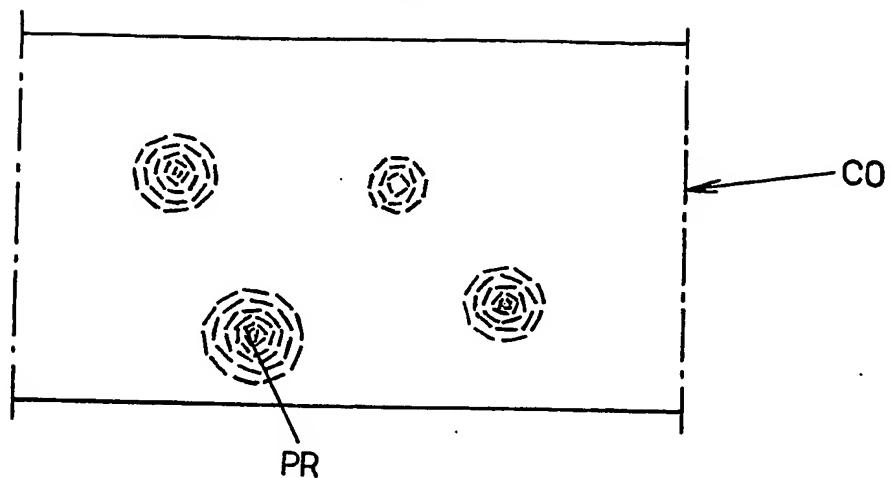


FIG.4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/FR 03/03887

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 H01L21/208 H01L31/032 H01L31/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	OBREJA P ET AL: "Preparation and properties of electrodeposited InSe and CuxSe thin films" 6 October 1998 (1998-10-06), SEMICONDUCTOR CONFERENCE, 1998. CAS '98 PROCEEDINGS. 1998 INTERNATIONAL SINAIA, ROMANIA 6-10 OCT. 1998, NEW YORK, NY, USA, IEEE, US, PAGE(S) 233-236 XP010313827 ISBN: 0-7803-4432-4 the whole document	1
Y	---	2-4 5-9
X	US 5 275 714 A (BONNET DIETER ET AL) 4 January 1994 (1994-01-04) the whole document	1
A	---	3-9
	---	-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

11 May 2004

Date of mailing of the International search report

24/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voignier, V

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/FR 03/03887

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2002/189665 A1 (BHATTACHARYA RAGHU NATH) 19 December 2002 (2002-12-19) cited in the application the whole document ----	2
A		1
Y	DATABASE INSPEC 'Online! THE INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; FALL M ET AL: "Electrochemical and spectroscopic properties of poly(3-methoxythiophene) electrosynthesized in an aqueous micellar medium" XP002254320 abstract & SYNTHETIC METALS, ELSEVIER, SWITZERLAND, vol. 93, no. 3, 31 March 1998 (1998-03-31), pages 175-179, ISSN: 0379-6779 ----	3, 4
A	WO 02 077322 A (BHATTACHARYA RAGHU NATH ;MIDWEST RESEARCH INST (US)) 3 October 2002 (2002-10-03) the whole document ----	1, 2

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

 International Application No  
**PCT/FR 03/03887**

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 5275714	A	04-01-1994	DE AT DE WO EP ES JP JP	4103291 A1 123177 T 59105590 D1 9205586 A1 0502148 A1 2075461 T3 2756187 B2 5506334 T	02-04-1992 15-06-1995 29-06-1995 02-04-1992 09-09-1992 01-10-1995 25-05-1998 16-09-1993
US 2002189665	A1	19-12-2002	AU WO	7289901 A 0178154 A2	23-10-2001 18-10-2001
WO 02077322	A	03-10-2002	WO	02077322 A1	03-10-2002

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Organisation Internationale No  
PCT/FR 03/03887

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 H01L21/208 H01L31/032 H01L31/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 H01L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	OBREJA P ET AL: "Preparation and properties of electrodeposited InSe and CuxSe thin films" 6 octobre 1998 (1998-10-06), SEMICONDUCTOR CONFERENCE, 1998. CAS '98 PROCEEDINGS. 1998 INTERNATIONAL SINAIA, ROMANIA 6-10 OCT. 1998, NEW YORK, NY, USA, IEEE, US, PAGE(S) 233-236 XP010313827 ISBN: 0-7803-4432-4 1e document en entier	1
Y	US 5 275 714 A (BONNET DIETER ET AL) 4 janvier 1994 (1994-01-04) 1e document en entier	2-4 5-9
X	---	1
A	---	3-9
	-/-	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 mai 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/05/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Voignier, V

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 03/03887

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2002/189665 A1 (BHATTACHARYA RAGHU NATH) 19 décembre 2002 (2002-12-19) cité dans la demande le document en entier	2
A	---	1
Y	DATABASE INSPEC 'en ligne! THE INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; FALL M ET AL: "Electrochemical and spectroscopic properties of poly(3-methoxythiophene) electrosynthesized in an aqueous micellar medium" XP002254320 abrégé & SYNTHETIC METALS, ELSEVIER, SWITZERLAND, vol. 93, no. 3, 31 mars 1998 (1998-03-31), pages 175-179, ISSN: 0379-6779	3,4
A	WO 02 077322 A (BHATTACHARYA RAGHU NATH ;MIDWEST RESEARCH INST (US)) 3 octobre 2002 (2002-10-03) le document en entier	1,2

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

DI de Internationale No  
PCT/FR 03/03887

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5275714	A 04-01-1994	DE	4103291 A1	02-04-1992
		AT	123177 T	15-06-1995
		DE	59105590 D1	29-06-1995
		WO	9205586 A1	02-04-1992
		EP	0502148 A1	09-09-1992
		ES	2075461 T3	01-10-1995
		JP	2756187 B2	25-05-1998
US 2002189665	A1 19-12-2002	JP	5506334 T	16-09-1993
		AU	7289901 A	23-10-2001
WO 02077322	A 03-10-2002	WO	0178154 A2	18-10-2001
		WO	02077322 A1	03-10-2002